

2003

60/523985
PCT/JP03/10111

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

08.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 0 月 2 2 日
Date of Application:

REC'D 26 SEP 2003
PCT

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 0 7 4 7 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 2 - 3 0 7 4 7 2]

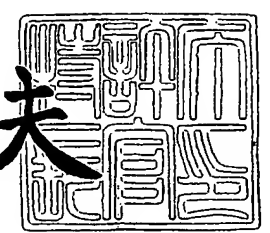
出 願 人 イ ー メ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P000626EM

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社内

【氏名】 座間 哲司

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社内

【氏名】 原 進

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市宇保町5番16-608号 イーメックス株式会社内

【氏名】 瀬和 信吾

【特許出願人】

【識別番号】 302014860

【氏名又は名称】 イーメックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100104581

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 伊章

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-233617

【出願日】 平成14年 8月 9日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-265859

【出願日】 平成14年 9月11日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049456

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性高分子の製造方法、導電性高分子成形品、電解伸縮方法及び積層体、並びに導電性高分子成形品及び積層体を用いた装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、
前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも 1 つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、
前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む
導電性高分子の製造方法。

【請求項 2】 前記導電性高分子が分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む請求項 1 に記載の導電性高分子の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品。

【請求項 4】 請求項 3 の導電性高分子成形品を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

【請求項 5】 請求項 3 の導電性高分子成形品を押圧部に用いた押圧装置。

【請求項 6】 請求項 3 の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法。

【請求項 7】 前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む請求項 6 に記載の電解伸縮方法。

【請求項 8】 前記電解液中に塩化ナトリウムを含む請求項 6 に記載の電解伸縮方法。

【請求項 9】 導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層が請求項 3 に記載の導電性高分子を含む積層体。

【請求項 10】 請求項 9 の積層体を駆動部に用いた位置決め装置、姿勢制御装置、昇降装置、搬送装置、移動装置、調節装置、調整装置、誘導装置、または関節装置。

【請求項 11】 請求項 9 の積層体を押圧部に用いた押圧装置。

【請求項 12】 電気化学的酸化還元によって伸縮する膜状の導電性高分子成形品において、導電性高分子の伸縮率が膜面方向に 5 % 以上である膜状の導電性高分子成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率の優れた導電性高分子の製造方法、その導電性高分子を用いた導電性高分子成形品及びその導電性高分子を用いた積層体並びに導電性高分子成形品及び積層体についての伸縮率の優れた電解伸縮方法に関する。また、前記導電性高分子成形品及び前記積層体を用いた装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリピロールなどの導電性高分子は、電気化学的な酸化還元によって伸縮あるいは変形する現象である電解伸縮を発現することが知られている。この導電性高分子の電解伸縮は、人工筋肉、ロボットアーム、義手やアクチュエータ等の用途として応用が期待され、近年注目されている。このような導電性高分子の製造方法としては、電解重合法により製造されるのが一般的である。電解重合方法としては、通常は、電解液中にピロール等のモノマー成分を加え、この電解液中に作用電極及び対向電極を設置して、両電極に電圧を印加することで導電性高分子を作用電極に形成させる方法が行われる。

【0003】

電解重合により得られた導電性高分子は、膜状に成形された導電性高分子に電圧を印加することにより伸縮または変位をさせることができる。このような伸縮

等をする導電性高分子は、人工筋肉等の用途に導電性高分子単独膜でも用いることができ、また、固体電解質形成体の両側にポリアニリン膜が形成されている人工筋肉を用いることも可能である（例えば、特許文献1または特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開平11-169393（第2-5頁）

【特許文献2】

特開平11-169394（第2-4頁）

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手等は、作動させた際に伸縮若しくは変位の1回が1つの動作となるのが通常で、十分な動作を行うためには、大きな伸縮若しくは変位をすることが要求される。このような実用的用途に導電性高分子を用いた場合には、従来の電解伸縮可能な導電性高分子では、電解伸縮による伸張と収縮とのサイクル（酸化還元サイクル）を行うことにより得られる伸縮量が、酸化還元サイクルの1回当たりの電解伸縮による伸縮量若しくは変位量が十分ではない。したがって、実用的用途である人工筋肉、ロボットアーム、義手等に導電性高分子を用いるためには、電解伸縮をさせた場合に、より大きな伸縮量若しくは変位量を1酸化還元サイクルで得られることが必要である。例えば、ドーパントとしてp-トルエンスルホン酸ナトリウムを含む導電性高分子のような従来の導電性高分子は、1回の酸化還元サイクル当たりの伸縮率が小さく、伸縮もしくは変位の量が小さい用途のアクチュエータ等に用いることができるが、導電性高分子を、1酸化還元サイクル当たりの伸縮若しくは変位の量が大きい用途である人工筋肉等に用いるには、導電性高分子の酸化還元サイクルの1回当たりの伸縮率をさらに向上させる必要がある。

【0006】

また、人工筋肉等への応用などの実用性をさらに高めるに、導電性高分子に電圧を印加させるなどの伸縮または変位を生じさせるための命令から実際に伸縮ま

たは変位が生じるまでの時間が短いこと、つまり、特定時間あたりの変位率が大
きいことが、可能あるならば望ましい。つまり、従来の導電性高分子を、実用的
用途に用いるには、導電性高分子の 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を向上さ
せることに加えて、導電性高分子に電圧を印加してから特定の時間における元の
導電性高分子成形品の元の長さに対する伸縮長若しくは変位長の比、つまり特定
時間あたりの変位率を向上させることが可能であるならば、実用性をさらに高め
るために望ましい。

【0007】

本発明の目的は、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた導電性高分子の
製造方法、その導電性高分子成形品及びその導電性高分子を用いた積層体、並び
に、導電性高分子成形品及び積層体の電解伸縮方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電
解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、
エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、
スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも 1 つ以上の結合あるいは官能基を含
む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前
記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対し
てフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法及びこの製造方
法により得られた膜状の導電性高分子成形品を用いることにより、1 酸化還元サ
イクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出し、本発明に至った。
また、前記製造方法により得られた膜状の導電性高分子成形品は、1 酸化還元
サイクル当たりの伸縮率が優れているのみならず、特定時間あたりの変位率が良
好であることをも見出した。

【0009】

また、本発明者らは、前記製造方法により得られた導電性高分子成形品を、ト
リフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むア
ニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれ

た化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法を行うことにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出した。

【0010】

また、本発明者らは、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子層である積層体を用いることにより、積層体としての1酸化還元サイクル当たりの伸縮率向上をさせることができることを見出した。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明は、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法である。

【0012】

(電解重合法)

本発明の導電性高分子の製造方法に用いられる電解重合法は、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物を溶媒として含み、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に

対してフッ素原子を複数含むアニオンをさらに含む電解液を用いた電解重合法である。

【0013】

(電解液)

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／またはハロゲン化炭化水素を溶媒として含まれる。これらの溶媒を2種以上併用することもできる。

【0014】

前記有機化合物としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン（以上、エーテル結合を含む有機化合物）、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸-t-ブチル、1, 2-ジアセトキシエタン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、フタル酸ジエチル（以上、エステル結合を含む有機化合物）、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート（以上、カーボネート結合を含む有機化合物）、エチレングリコール、ブタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ドデカノール、1-オクタデカノール（以上、ヒドロキシル基を含む有機化合物）、ニトロメタン、ニトロベンゼン（以上、ニトロ基を含む有機化合物）、スルホラン、ジメチルスルホン（以上、スルホン基を含む有機化合物）、及びアセトニトリル、ブチロニトリル、ベンゾニトリル（以上、ニトリル基を含む有機化合物）を例示することができる。なお、ヒドロキシル基を含む有機化合物は、特に限定されるものではないが、多価アルコール及び炭素数4以上の1価アルコールであることが、伸縮率が良いために好ましい。なお、前記有機化合物は、前記の例示以外にも、分子中にエーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち、2つ以上の結合あるいは官能基を任意の組合わせで含む有機化合

物であってもよい。

【0015】

前記有機化合物は、前記有機化合物を2種以上混合して電解液の溶媒に用いる場合には、エーテル結合を含む有機化合物、エステル結合を含む有機化合物、カーボネート結合を含む有機化合物、ヒドロキシル基を含む有機化合物、ニトロ基を含む有機化合物、スルホン基を含む有機化合物、及びニトリル基を含む有機化合物のうち、伸張に優れた有機化合物と収縮に優れた有機化合物とを組合わせて、電解重合により得られた導電性高分子の1酸化還元サイクル当たりの伸縮率の向上を図ることもできる。

【0016】

また、本発明の導電性高分子の製造方法において電解液に溶媒として含まれるハロゲン化炭化水素は、炭化水素中の水素が少なくとも1つ以上ハロゲン原子に置換されたもので、電解重合条件で液体として安定に存在することができるものであれば、特に限定されるものではない。前記ハロゲン化炭化水素としては、例えば、ジクロロメタン、ジクロロエタンを挙げることができる。前記ハロゲン化炭化水素は、1種類のみを前記電解液中の溶媒として用いることもできるが、2種以上併用することもできる。また、前記ハロゲン化炭化水素は、上記の有機化合物との混合して用いてもよく、該有機溶媒との混合溶媒を前記電解液中の溶媒として用いることもできる。

【0017】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、電解重合される有機化合物（例えば、ピロール）およびトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む。この電解液を用いて電解重合を行うことにより、電解伸縮において1酸化還元サイクル当たりの伸縮率及び／または特定時間あたりの変位率が優れた導電性高分子を得ることができる。上記電解重合により、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンが導電性高分子に取り込まれることになる。

【0018】

前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、電解液中の含有量が特に限定されるものではないが、電解液中に 0.1～30 重量%含まれるのが好ましく、1～15 重量%含まれるのがより好ましい。

【0019】

トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 CF_3SO_3^- で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の中心原子に複数のフッ素原子が結合をした構造を有している。中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとしては、特に限定されるものではないが、テトラフルオロホウ酸イオン (BF_4^-)、ヘキサフルオロリン酸イオン (PF_6^-)、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン (SbF_6^-)、及びヘキサフルオロヒ素酸イオン (AsF_6^-) を例示することができる。なかでも、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 及び PF_6^- が人体等に対する安全性を考慮すると好ましく、 CF_3SO_3^- 及び BF_4^- がより好ましい。前記の中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、1 種類のアニオンを用いても良く、複数種のアニオンを同時に用いても良く、さらには、トリフルオロメタンスルホン酸イオンと複数種の中心原子に対しフッ素原子を複数含むアニオンとを同時に用いても良い。

【0020】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液には、前記有機化合物溶媒と前記トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンとの溶液中に、導電性高分子の単量体を含み、さらにポリエチレングリコールやポリアクリルアミドなどの公知のその他の添加剤を含むこともできる。

【0021】

本発明の導電性高分子の製造方法において用いられる電解重合法は、導電性高分子単量体の電解重合として、公知の電解重合方法を用いることが可能であり、定電位法、定電流法及び電気掃引法のいずれをも用いることができる。例えば、前記電解重合は、電流密度 $0.01 \sim 20 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $-70 \sim 80^\circ\text{C}$

、好ましくは電流密度 $0.1 \sim 2 \text{ mA/cm}^2$ 、反応温度 $0 \sim 40^\circ\text{C}$ の条件下で行うことができる。

【0022】

本発明の導電性高分子の製造方法において、電解重合法に用いられる電解液に含まれる導電性高分子の単量体としては、電解重合による酸化により高分子化して導電性を示す化合物であれば特に限定されるものではなく、例えばピロール、チオフェン、イソチアナフテン等の複素五員環式化合物及びそのアルキル基、オキシアルキル基等の誘導体が挙げられる。その中でもピロール、チオフェン等の複素五員環式化合物及びその誘導体が好ましく、特にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるために好ましい。また、上記モノマーは2種以上併用することができる。

【0023】

本発明の導電性高分子の製造方法により製造される導電性高分子は、伸縮性を有していれば、特に限定されるものではなく、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリフェニレンフィルムなど用いることができるが、分子鎖にピロール及び／またはピロール誘導体を含む導電性高分子であることが、製造が容易であり、導電性高分子として安定であるだけでなく、電解伸縮性能に優れているために好ましい。前記導電性高分子は、電解液に含まれていたトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを、ドーパントとして含むために、電解伸縮において優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、特定時間あたりの変位率をも示すものと考えられる。

【0024】

(成形品)

また、本発明は、上記の製造方法により得られた導電性高分子を所望の形状とした、導電性高分子成形品でもある。つまり、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、

ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品である。前記導電性高分子成形品は、その形状が特に限定されるものではなく、膜状、管状、筒状、角柱及び繊維状等の形状であってもよいが、前記導電性高分子が電解重合時に作用電極に析出することから、膜状であることが好ましい。なお、前記作用電極は、電解重合に用いることができれば特に限定されるものではなく、ITOガラス電極や金属電極などを用いることができる。

【0025】

特に、ドーパントとして、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを導電性高分子中に含むことにより、本発明の導電性高分子成形品は、膜状とした場合、従来の導電性高分子の電解伸縮がその伸縮率が面方向で1酸化還元サイクル当たり1%程度までしか得られていなかったのに対して、1酸化還元サイクル当たり3%以上の優れた伸縮率を示すことが可能となった。

【0026】

(積層体)

本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であり、前記導電性高分子層に上記の導電性高分子を含む積層体でもある。つまり、本発明は、導電性高分子層と固体電解質層とを含む積層体であって、前記導電性高分子層に、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を含む

積層体である。積層体に前記導電性高分子層と前記固体電解質層を含むことにより、前記固体電解質層中の電解質が前記導電性高分子層に供給されることにより、電解伸縮時に大きな 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を発現することができる。前記積層体中の前記導電性高分子層と固体電解質層とは、直接接していることが好ましいが、前記固体電解質中の電解質を前記導電性高分子に移動させることができるのであれば、他の層を間に介していても良い。

【0027】

前記固体電解質は、前記固体電解質は、特に限定されるものではないが、積層体の変位をすることでアクチュエータとして大きな駆動することによりイオン交換樹脂であることが好ましい。前記イオン交換樹脂としては、公知のイオン交換樹脂を使用することが可能であり、例えば、商品名「Nafion」（パーフルオロスルホン酸樹脂、DuPont社製）を使用することができる。

【0028】

（電解伸縮方法）

また、本発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもある。上記の導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、1 酸化還元サイクル当たりの優れた伸縮率を得ることができる。さらに、上記の導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法は、優れた特定時間あたりの変位率をも得ることができる。前記導電性高分子成形品の電解伸縮が行われる電解液である動作電解液は、特に限定されるものではないが、主溶媒が水であり電解質を含むものを用いることが、濃度調製が容易であるために好ましい。

【0029】

本発明の電解伸縮方法について、前記電解液をトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液とすることができる。つまり、本発明は、前記導電性高分子成形品が、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、

エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を樹脂成分として含む導電性高分子成形品であることにより、電解伸縮時に優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を示し、さらには優れた特定時間あたりの変位率を示すのである。更に、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を動作電解質として含む電解液の中で前記導電性高分子成形品を電解伸縮させることにより、前記導電性高分子成形品は、1酸化還元サイクル当たりについてさらに大きな伸縮率を示すことが可能となる。なお、前記電解液に用いられる塩は、本発明の積層体における固体電解質の電解液に含まれる塩として用いることができることが明らかであり、1酸化還元サイクル当たりの優れた伸縮率を示す固体電解質との積層体を得ることができる。

【0030】

前記導電性高分子成形品を伸縮させるために、外部環境である電解液に動作電解質として含まれるトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、上述の導電性高分子の製造法についての説明でのトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンと同様である。トリフルオロメタンスルホン酸イオンは、化学式 CF_3SO_3^- で表される化合物である。また、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンは、ホウ素、リン、アンチモン及びヒ素等の原子に中心原子の複数のフッ素原子が結合をした構造を有したイオンである。また、炭素数3以下のスルホン酸塩は、炭素数が3以下であるスルホン酸の塩であれば特に限定されず、例えばメタンスルホン酸ナトリウム、エタンスルホン酸ナトリウムを用いることができる。

【0031】

また、本発明は、上記の導電性高分子成形品を電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させる電解伸縮方法でもあって、前記電解液が塩化ナトリウムを主な電解質として含む水溶液である電解伸縮方法であってもよい。前記電解液は、生体成分に含まれる電解質である塩化ナトリウムを主として含むことにより、生体内の体液と前記電解液との互換が容易である状態で動作をさせることが可能である。

【0032】

(用途)

本発明の本発明の導電性高分子成形品及び積層体は、人工筋肉、ロボットアームや義手に好適に使用することができる。また、マイクロサージェリー技術におけるピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザメス、スパチュラ、クリップなどの医療器具、検査や補修等を行う各種センサー若しくは補修用工具など、健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置などの工業用機器、金魚などの水中モーター、または動く釣り餌や推進ヒレなどのホビー用品などの水中で用いられる物品についても、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を好適に使用することができる。

【0033】

つまり、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の人工筋肉、ロボットアームや義手に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた人工筋肉、ロボットアーム及び義手とすることができる。

【0034】

本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の医療器具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いたピンセット、ハサミ、鉗子、スネア、レーザーメス、スパチュラ、クリップを含む医療器具とすることができる。

【0035】

また、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記のセンサーや補修用工具に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた検査や補修を含むセンサー及び補修用工具とすることができる。

【0036】

本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の工業用機器に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及

び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた健康器具、湿度計、湿度計コントロール装置、ソフトマニピュレーター、水中バルブ、ソフト運搬装置を含む工業用機器とすることができる。

【0037】

また、本発明の導電性高分子成形品及び積層体を上記の水中で用いられる物品に用いた場合には、電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも1つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子を、基体樹脂として含む導電性高分子成形品又は導電性高分子層の樹脂成分として含む積層体を駆動部として用いた水中モービル、または動く釣り餌や推進ヒレを含むホビー用品を含む水中で用いられる物品とすることができる。

【0038】

本発明の導電性高分子成形品及び積層体は、上述のように、変位を生じることができるのでアクチュエータとして用いることができる。本発明の導電性高分子成形品において、例えば、樹脂等による被覆がされていないものについては、電解液中で直線的な変位をすることができるアクチュエータとして用いることができる。本発明の積層体において、例えば、導電性高分子層を中間層とした際の上層下層のうち一方または両方の層が、導電性高分子層の電解伸縮時の伸縮率と同等若しくはそれ以上の伸縮性を有する固体電解質層である場合には、直線的な変位をすることができるアクチュエータとして用いることができる。また、本発明の積層体にお

いて、例えば、導電性高分子層を中間層とした際の上層下層のうち一方の層が、導電性高分子層の電解伸縮時の伸縮率よりも小さい伸縮性を有する固体電解質層若しくは樹脂層である場合には、導電性高分子層に比べて固体電解質層または樹脂層が伸び縮みしないので、屈曲の変位をするアクチュエータとして用いることができる。直線的な変位若しくは屈曲の変位を生じるアクチュエータは、直線的な駆動力を発生する駆動部、または円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部として用いることができる。さらに、前記アクチュエータは、直線的な動作をする押圧部として用いることもできる。

【0039】

即ち、前記アクチュエータは、OA機器、アンテナ、ベッドや椅子等の人を乗せる装置、医療機器、エンジン、光学機器、固定具、サイドトリマ、車両、昇降器械、食品加工装置、清掃装置、測定機器、検査機器、制御機器、工作機械、加工機械、電子機器、電子顕微鏡、電気かみそり、電動歯ブラシ、マニピュレータ、マスト、遊戯装置、アミューズメント機器、乗車用シミュレーション装置、車両乗員の押さえ装置及び航空機用付属装備展張装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部若しくは円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作若しくは曲線的な動作をする押圧部として好適に用いることができる。前記アクチュエータは、例えば、OA機器や測定機器等の上記機器等を含む機械全般に用いられる弁、ブレーキ及びロック装置において、直線的な駆動力を発生する駆動部もしくは円弧部からなるトラック型の軌道を移動するための駆動力を発生する駆動部、または直線的な動作をする押圧部として用いることができる。また、前記の装置、機器、器械等以外においても、機械機器類全般において、位置決め装置の駆動部、姿勢制御装置の駆動部、昇降装置の駆動部、搬送装置の駆動部、移動装置の駆動部、量や方向等の調節装置の駆動部、軸等の調整装置の駆動部、誘導装置の駆動部、及び押圧装置の押圧部として好適に用いることができる。また、前記アクチュエータは、関節装置における駆動部として、関節中間部材等の直接駆動可能な関節部または関節に回転運動を与える駆動部に好適に用いることができる。

【0040】

前記アクチュエータは、例えば、CAD用プリンター等のインクジェットプリンターにおけるインクジェット部分の駆動部、プリンターの前記光ビームの光軸方向を変位させる駆動部、外部記憶装置等のディスクドライブ装置のヘッド駆動部、並びに、プリンタ、複写機及びファックスを含む画像形成装置の給紙装置における紙の押圧接触力調整手段の駆動部として好適に用いることができる。

【0041】

前記アクチュエータは、例えば、電波天文用の周波数共用アンテナ等の高周波数給電部を第2焦点へ移動させるなどの測定部や給電部の移動設置させる駆動機構の駆動部、並びに、車両搭載圧空作動伸縮マスト（テレスコーピングマスト）等のマストやアンテナにおけるリフト機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0042】

前記アクチュエータは、例えば、椅子状のマッサージ機のマッサージ部の駆動部、介護用又は医療用ベットの駆動部、電動リクライニング椅子の姿勢制御装置の駆動部、マッサージ機や安楽椅子等に用いられるリクライニングチェアのバックレスト・オットマンの起倒動自在にする伸縮ロッドの駆動部、椅子や介護用ベッド等における背もたれやレッグレスト等の人を乗せる家具における可倒式の椅子の背もたれやレッグレスト或いは介護用ベッドの寝台の旋回駆動等に用いられる駆動部、並びに、起立椅子の姿勢制御のため駆動部に好適に用いることができる。

【0043】

前記アクチュエータは、例えば、検査装置の駆動部、体外血液治療装置等に用いられている血圧等の圧力測定装置の駆動部、カテーテル、内視鏡装置や鉗子等の駆動部、超音波を用いた白内障手術装置の駆動部、顎運動装置等の運動装置の駆動部、病弱者用ホイスのシャシの部材を相対的に伸縮させる手段の駆動部、並びに、介護用ベッドの昇降、移動や姿勢制御等のための駆動部に好適に用いることができる。

【0044】

前記アクチュエータは、例えば、エンジン等の振動発生部からフレーム等の振

動受部へ伝達される振動を減衰させる防振装置の駆動部、内燃機関の吸排気弁のための動弁装置の駆動部、エンジンの燃料制御装置の駆動部、並びにディーゼルエンジン等のエンジンの燃料供給装置の駆動部として好適に用いることができる。

【0045】

前記アクチュエータは、例えば、手振れ補正機能付き撮像装置の校正装置の駆動部、家庭用ビデオカメラレンズ等のレンズ駆動機構の駆動部、スチルカメラやビデオカメラ等の光学機器の移動レンズ群を駆動する機構の駆動部、カメラのオートフォーカス部の駆動部、カメラ、ビデオカメラ等の撮像装置に用いられるレンズ鏡筒の駆動部、光学望遠鏡の光を取り込むオートガイダの駆動部、立体視カメラや双眼鏡等の2光学系を有する光学装置のレンズ駆動機構または鏡筒の駆動部、光通信、光情報処理や光計測等に用いられるファイバ型波長可変フィルタの波長変換のファイバに圧縮力を与える駆動部若しくは押圧部、光軸合せ装置の駆動部、並びに、カメラのシャッタ機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0046】

前記アクチュエータは、例えば、ホース金具をホース本体にカシメ固定する等の固定具の押圧部に好適に用いることができる。

【0047】

前記アクチュエータは、例えば、自動車のサスペンションの巻ばね等の駆動部、車両のフューエルファイラリッドを解錠するフューエルファイラリッドオープナーの駆動部、ブルドーザーブレードの伸張及び引っ込みの駆動の駆動部、自動車用変速機の変速比を自動的に切り替える為やクラッチを自動的に断接させる為の駆動装置の駆動部に好適に用いることができる。

【0048】

前記アクチュエータは、例えば、座板昇降装置付車椅子の昇降装置の駆動部、段差解消用昇降機の駆動部、昇降移載装置の駆動部、医療用ベッド、電動ベッド、電動テーブル、電動椅子、介護用ベッド、昇降テーブル、CTスキャナ、トラックのキャビンチルト装置、リフター等や各種昇降機械装置の昇降用の駆動部、並びに重量物搬送用特殊車両の積み卸し装置の駆動部に好適に用いることができ

る。

【0049】

前記アクチュエータは、例えば、食品加工装置の食材吐出用ノズル装置等の吐出量調整機構の駆動部に好適に用いることができる。

【0050】

前記アクチュエータは、例えば、清掃装置の台車や清掃部等の昇降等の駆動部に好適に用いることができる。

【0051】

前記アクチュエータは、例えば、面の形状を測定する3次元測定装置の測定部の駆動部、ステージ装置の駆動部、タイヤの動作特性を検知システム等のセンサー部分の駆動部、力センサーの衝撃応答の評価装置の初速を与える装置の駆動部、孔内透水試験装置を含む装置のピストンシリンダのピストン駆動装置の駆動部、集光追尾式発電装置における仰角方向へ動かすための駆動部、気体の濃度測定装置を含む測定装置のサファイアレーザー発振波長切替機構のチューニングミラーの振動装置の駆動部、プリント基板の検査装置や液晶、PDPなどのフラットパネルディスプレイの検査装置においてアライメントを必要とする場合にXY θ テーブルの駆動部、電子ビーム（Eビーム）システム又はフォーカストイオンビーム（FIB）システムなどの荷電粒子ビームシステム等において用いる調節可能なアパーチャー装置の駆動部、平面度測定器における測定対象の支持装置若しくは検出部の駆動部、並びに、微細デバイスの組立をはじめ、半導体露光装置や半導体検査装置、3次元形状測定装置などの精密位置決め装置の駆動部に好適に使用できる。

【0052】

前記アクチュエータは、例えば、電気かみそりの駆動部、並びに、電動歯ブラシの駆動部に好適に用いることができる。

【0053】

前記アクチュエータは、例えば、三次元物体の撮像デバイス或いはCD、DVD共用の読み出し光学系の焦点深度調整用デバイスの駆動部、複数のアクチュエータによって駆動対象面を能動曲面としてその形状を変形させることによって所

望の曲面を近似的に形成して焦点位置を容易に可変できる可変ミラーの駆動部、光ピックアップ等の磁気ヘッドの少なくとも一方を有する移動ユニットを直線移動させることが可能なディスク装置の駆動部、リニアテープストレージシステム等の磁気テープヘッドアクチュエータアセンブリのヘッド送り機構の駆動部、電子写真方式の複写機、プリンタ、ファクシミリなどに適用される画像形成装置の駆動部、磁気ヘッド部材等の搭載部材の駆動部、集束レンズ群を光軸方向に駆動制御する光ディスク原盤露光装置の駆動部、光ヘッドを駆動するヘッド駆動手段の駆動部、記録媒体に対する情報の記録又は記録媒体に記録された情報の再生を行う情報記録再生装置の駆動部、並びに、回路しゃ断器（配電用回路しゃ断器）の開閉操作の駆動部に好適に用いることができる。

【0054】

前記アクチュエータは、例えば、ゴム組成物のプレス成形加硫装置の駆動部、移送される部品について単列・単層化や所定の姿勢への整列をさせる部品整列装置の駆動部、圧縮成形装置の駆動部、溶着装置の保持機構の駆動部、製袋充填包装機の駆動部、マシニングセンタ等の工作機械や射出成形機やプレス機等の成形機械等の駆動部、印刷装置、塗装装置やラッカ吹き付け装置等の流体塗布装置の駆動部、カムシャフト等を製造する製造装置の駆動部、覆工材の吊上げ装置の駆動部、無杼織機における房耳規制体等の駆動装置、タフティング機の針駆動システム、ルーパー駆動システム、およびナイフ駆動システム等の駆動部、カム研削盤や超精密加工部品等の部品の研磨を行う研磨装置の駆動部、織機における綜統枠の制動装置の駆動部、織機における緯糸挿通のための経糸の開口部を形成する開口装置の駆動部、半導体基板等の保護シート剥離装置の駆動部、通糸装置の駆動部、CRT用電子銃の組立装置の駆動部、衣料用縁飾り、テーブルクロスやシートカバー等に用途をもつトーションレースを製造するためのトーションレース機におけるシフターフォーク駆動選択リニア制御装置の駆動部、アニールウィンドウ駆動装置の水平移動機構の駆動部、ガラス溶融窯フォアハースの支持アームの駆動部、カラー受像管の蛍光面形成方法等の露光装置のラックを進退動させる駆動部、ボールボンディング装置のトーチアームの駆動部、ボンディングヘッドのXY方向への駆動部、チップ部品のマウントやプローブを使った測定などにおけ

る部品の実装工程や測定検査工程の駆動部、基板洗浄装置の洗浄具支持体の昇降駆動部、ガラス基板を走査される検出ヘッドを進退させる駆動部、パターンを基板上に転写する露光装置の位置決め装置の駆動部、精密加工などの分野におけるサブミクロンのオーダで微小位置決め装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリシングツールの計測装置の位置決め装置の駆動部、導体回路素子や液晶表示素子等の回路デバイスをリソグラフィ工程で製造する際に用いられる露光装置及び走査露光装置に好適なステージ装置の位置決めのための駆動部、ワーク等の搬送あるいは位置決め等の手段の駆動部、レチクルステージやウエハステージ等の位置決めや搬送のための駆動部、チャンバ内の精密位置決めステージ装置の駆動部、ケミカルメカニカルポリシングシステムでのワークピースまたは半導体ウェーハの位置決め装置の駆動部、半導体のステッパー装置の駆動部、加工機械の導入ステーション内に正確に位置決めする装置の駆動部、NC機械やマシニングセンター等の工作機械等またはIC業界のステッパーに代表される各種機器用のパッシブ除振及びアクティブ除振の除振装置の駆動部、半導体素子や液晶表示素子製造のリソグラフィ工程に使用される露光装置等において光ビーム走査装置の基準格子板を前記光ビームの光軸方向に変位させる駆動部、並びに、コンベヤの横断方向に物品処理ユニット内へ移送する移送装置の駆動部に好適に使用できる。

【0055】

前記アクチュエータは、例えば、電子顕微鏡等の走査プローブ顕微鏡のプローブの位置決め装置の駆動部、並びに、電子顕微鏡用試料微動装置の位置決め等の駆動部に好適に用いることができる。

【0056】

前記アクチュエータは、例えば、自動溶接ロボット、産業用ロボットや介護用ロボットを含むロボットまたはマニピュレータにおけるロボットアームの手首等に代表される関節機構の駆動部、直接駆動型以外の関節の駆動部、ロボットの指のそのもの、ロボット等のハンドとして使用されるスライド開閉式チャック装置の運動変換機構の駆動部、細胞微小操作や微小部品の組立作業等において微小な対象物を任意の状態に操作するためのマイクロマニピュレータの駆動部、開閉可

能な複数のフィンガーを有する電動義手等の義肢の駆動部、ハンドリング用ロボットの駆動部、補装具の駆動部、並びにパワースーツの駆動部に好適に用いることができる

【0057】

前記アクチュエータは、例えば、サイドトリマの上回転刃又は下回転刃等を押圧する装置の押圧部に好適に用いることができる。

【0058】

前記アクチュエータは、例えば、パチンコ等の遊戯装置における役物等の駆動部、人形やペットロボット等のアミューズメント機器の駆動部、並びに、乗車用シミュレーション装置のシミュレーション装置の駆動部に好適に用いることができる。

【0059】

前記アクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられる弁の駆動部に用いることができ、例えば、蒸発ヘリウムガスの再液化装置の弁の駆動部、ベローズ式の感圧制御弁の駆動部、綜統枠を駆動する開口装置の駆動部、真空ゲート弁の駆動部、液圧システム用のソレノイド動作型制御バルブの駆動部、ピボットレバーを用いる運動伝達装置を組み込んだバルブの駆動部、ロケットの可動ノズルのバルブの駆動部、サックバックバルブの駆動部、並びに、調圧弁部の駆動部に好適に用いることができる。

【0060】

前記アクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるブレーキの押圧部として用いることができ、例えば、非常用、保安用、停留用等のブレーキやエレベータのブレーキに用いて好適な制動装置の押圧部、並びに、ブレーキ構造もしくはブレーキシステムの押圧部に好適に用いることができる。

【0061】

前記アクチュエータは、例えば、上記機器等を含む機械全般に用いられるロック装置の押圧部として用いることができ、例えば、機械的ロック装置の押圧部、車両用ステアリングロック装置の押圧部、並びに、負荷制限機構及び結合解除機構を合わせ持つ動力伝達装置の押圧部に好適に用いることができる。

【0062】

【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明は以下に限定されるものではない。

【0063】

(実施例1)

表1に記載されたモノマー及びドーパントイオンの塩を表1に記載の溶媒に公知の攪拌方法により溶解し、モノマーを0.25mol/lとして、かつドーパント塩を表1の濃度として含む電解液を調製した。この電解液に作用電極としてITOガラス電極を用い、対向電極としてPt電極を用いて、表1に記載の重合電流密度の定電流法により電解重合を行い、表1に記載の導電率及び膜厚を有する実施例1の膜状の導電性高分子成形品を得た。

【0064】

(実施例2～42)

表1～6の電解重合条件で行ったこと以外は実施例1と同様の方法により、各実施例の膜状の導電性高分子成形品を得た。なお、実施例15において、モノマーはピロールと3-メチルチオフェンの混合比は、1/1 (mol/mol) であった。

【0065】

(比較例1～4)

表5及び6の電解重合条件で行ったこと以外は実施例1と同様の方法により、比較例1～4の膜状の導電性高分子成形品を得た。

【0066】

【表1】

表1

		実施例							
電解 条件	モノマー (0.25mol/l)	1	2	3	4	5	6	7	8
		ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
膜物性	ドーパント塩A (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ドーパント塩B (mol/l)								0.5
	ドーパント塩C (mol/l)								
	ドーパント塩D (mol/l)								
	ドーパント塩E (mol/l)								
電解 伸縮	溶媒	PC	PC	PC	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2	γ -BL	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2
	重合電流密度 (mA/cm ²)	1	1	1	1	1	1	0.2	1
	導電率 (S/cm)	29	29	29	43	43	20	9	34
	膜厚 (μ m)	50	50	50	36	36	51	57	36
	動作電解質	NaPF ₆	CF ₃ SO ₃ Na	NaBF ₄	NaPF ₆	LiAsF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆
電解 伸縮	伸縮率 (%)	6.3	5.2	5.0	8.7	7.4	6.9	8.8	8.1

【0067】

【表2】

表2

		実施例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	17
電解 条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール + 3-メチルチ オフエン	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーパント塩A (mol/l)							0.5		
	ドーパント塩B (mol/l)									
	ドーパント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5		0.5	1.0
	ドーパント塩D (mol/l)					0.5				
	ドーパント塩E (mol/l)									
膜物性	溶媒	EC/PC=1/2	MO	DEC	DMC	EC/PC=1/2	PC	EC/PC=1/2	DME	DME
	重合電流密度 (mA/cm ²)	1	1	1	1	1	1	0.2	1	0.2
	導電率 (S/cm)	17	13	28	13	13	22	29	40	34
	膜厚 (μm)	68	90	34	26	126	46	50	34	53
電解 伸縮	動作電解質	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaCl	NaPF ₆	NaPF ₆
	伸縮率 (%)	7.8	5.0	8.5	7.5	5.1	5.3	3.1	10.1	10.3

【 0 0 6 8 】

【表 3】

表 3

		実施例									
電解重 合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
		ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
		ドーバント塩 A (mol/l)									
		ドーバント塩 B (mol/l)									
		ドーバント塩 C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.5
		ドーバント塩 D (mol/l)									
		ドーバント塩 E (mol/l)									
膜物性	溶媒	THF	AcEt	Ac-n-Bt	Ac-t-Bt	EG	PEG/PC= 4/1	SF	DO	DAE	NM
	重合電流密度 (mA/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	導電率 (S/cm)	2.4	34	50	59	17	83	11	121	63	0.2
	膜厚 (μm)	91	50	35	14	47	49	42	13	26	112
電解 伸縮	動作電解質	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆
	伸縮率 (%)	7.3	8.4	9.2	10.2	5.7	8.6	8.0	9.1	9.6	6.2

【0069】

【表4】

表4

		実施例							
		28	29	30	31	32	33	34	35
電解重合条件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーバント塩A (mol/l)				0.1	0.5	1.0	0.5	
	ドーバント塩B (mol/l)								
	ドーバント塩C (mol/l)	0.5	0.5	0.5					0.5
	ドーバント塩D (mol/l)								
	ドーバント塩E (mol/l)								
膜物性	溶媒	HxOH	OtOH	EC/PC =1/2	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/1	EC/PC =1/2	DME
	重合電流密度 (mA/cm ²)	0.2	0.2	0.2	1	1	1	1	1
	導電率 (S/cm)	50	69	29	42	10	33	29	40
	膜厚 (μm)	31	19	50	32	94	23	50	34
電解伸縮	動作電解質	NaPF ₆	NaPF ₆	TEAPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	EtSO ₃ Na	LiAsF ₆
	伸縮率 (%)	9.1	10.3	6.7	7.6	8.3	8.9	6.4	9.0

【0070】

【表 5】

表 5

		実施例						比較例	
		3 6	3 7	3 8	3 9	4 0	1	2	
電 解 重 合 条 件	モノマー種 (0.25mol/l)	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	ピロール	
	ドーバント塩 A (mol/l)								
	ドーバント塩 B (mol/l)								
	ドーバント塩 C (mol/l)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			
	ドーバント塩 D (mol/l)								
	ドーバント塩 E (mol/l)						0.5	0.5	
	溶媒	AN	NB	MeB	PhEt	DCM	H ₂ O	H ₂ O	
	重合電流密度 (mA/cm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1	1	
	導電率 (S/cm)	78	46	53	35	3	42	42	
膜物性	膜厚 (μm)	13	21	24	44	24	36	36	
	動作電解質	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaPF ₆	NaCl	NaPF ₆	
電解 伸縮	伸縮率 (%)	8.1	9.7	11.4	10.0	8.6	1.3	1.7	

【0071】

【表 6】

表 6

		実施例		比較例	
		4 1	4 2	3	4
電 解 重 合 条 件	モノマー種 (0.25mol/l)	ビロール	ビロール	ビロール	ビロール
	ドーパント塩 A (mol/l)	0.5	0.5		
	ドーパント塩 B (mol/l)				
	ドーパント塩 C (mol/l)				
	ドーパント塩 D (mol/l)				
	ドーパント塩 E (mol/l)			0.5	0.5
	溶媒	EC/PC=1/2	EC/PC=1/2	H ₂ O	H ₂ O
膜 物 性	重合電流密度 (mA/cm ²)	0.2	1	1	1
	導電率 (S/cm)	29	43	42	42
	膜厚 (μm)	50	36	36	36
	動作電解質	NaCl	NaPF ₆	NaCl	NaPF ₆
電 解 伸 縮	特定時間当たりの変位率 (%/20秒)	1.7	3.9	0.4	0.4

【0072】

なお、表 1～6 において、ドーパント塩の種類及び溶媒欄の略号は以下のとおりである。

ドーパント塩 A: TBACF₃SO₃ (トリフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩 B: CF₃SO₃Li (トリフルオロメタンスルホン酸リチウム)

ドーパント塩C: TBABF₄ (テトラフルオロホウ酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩D: TBAPF₆ (ヘキサフルオロリン酸テトラブチルアンモニウム)

ドーパント塩E: p-トルエンスルホン酸ナトリウム

溶媒;

PC: プロピレンカーボネート

EC: エチレンカーボネート

γ-BL: γ-ブチロラクトン

MO: 3-メチル-2-オキサゾリジノン

DEC: ジエチルカーボネート

DMC: ジメチルカーボネート

DME: ジメトキシエタン

THF: テトラヒドロフラン

AcEt: 酢酸エチル

Ac-n-Bt: 酢酸n-ブチル

Ac-t-Bt: 酢酸-t-ブチル

EG: エチレングリコール

PEG: ポリエチレングリコール (分子量: 200)

SF: スルホラン

DO: 1, 4-ジオキサン

DAE: 1, 2-ジアセトキシエタン

NM: ニトロメタン

HxOH: 1-ヘキサノール

OtOH: 1-オクタノール

AN: アセトニトリル

NB: ニトロベンゼン

MeB: 安息香酸メチル

PhEt: フタル酸ジエチル

DCM: ジクロロメタン

【0073】

また、表 1～5 において、混合溶媒を用いている場合には、例えば、EC/P
C = 1/2 とはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの重量比が 1
: 2 である溶媒を示す。

【0074】

(評価)

実施例 1～40 並びに比較例 1 及び 2 で得られた膜状の導電性高分子成形品を、表 1～5 に記載された動作電解質を 1mol/l となるように水に溶解した電解液中に保持して下記の方法により 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を測定した。その結果を表 1～5 に示す。また、実施例 41 及び 42、並びに、比較例 3 及び 4 で得られた膜状の導電性高分子成形品について、特定時間あたりの変位率を測定した。特定時間あたりの変位率の結果を表 6 に示す。なお表 1～6 の導電率は、公知の方法により測定した。

【0075】

[伸縮率]

実施例 1～34 並びに比較例 1 及び 2 で得られた膜状の導電性高分子成形品を長さ 15 mm、幅 2 mm の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ($-0.9 \sim +0.7 \text{ V} \text{ v. s. Ag/Ag}^+$) を 1 サイクル印加して変位量 (変位した長さ) を測定した。動作電極が 1 サイクルの印加 (1 酸化還元サイクル) で伸長と収縮とをすることにより得られた変位の差を、動作電極の元の長さで割ることにより、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率を求めた。なお、動作電解質の TEAPF_6 とは、テトラフルオロリン酸テトラエチルアンモニウム塩であり、 EtSO_3Na とはエタンスルホン酸ナトリウムを表す。

【0076】

[特定時間あたりの変位率]

実施例 41 及び 42、並びに、比較例 3 及び 4 で得られた膜状の導電性高分子成形品を長さ 15 mm、幅 2 mm の動作電極とし、白金プレートを対向電極とし、それぞれ電極の端部に、動作電極を前記電解液中に保持し、リードを介して電源と接続して、電位 ($+0.9 \text{ V} \text{ v. s. Ag/Ag}^+$ または -0.9 V

v. s. Ag/Ag^+) を印加して、印加開始から 20 秒後の変位量 (変位した長さ) を測定した。印加開始から 20 秒後の変位量を電位を印加する前の動作電極の長さで割ることにより、特定時間当たりの伸縮率を求めた。

【0077】

(結果)

実施例 15 の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオンをドーパントアニオンとし、溶媒がエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの混合溶媒 (1:2) である電解液を用いた電解重合法による導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品である。比較例 1 の導電性高分子成形品は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品である。実施例 15 の導電性高分子成形品を、従来の作動環境である塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると、表 2 に示すとおり、伸縮率 3.1% であった。これに対し、比較例 1 の導電性高分子成形品を、実施例 15 と同様に、塩化ナトリウムを動作電解質として電解伸縮をさせると表 4 に示すように、伸縮率 1.3% であった。つまり、実施例 15 の導電性高分子成形品は、従来の動作環境である塩化ナトリウム水溶液中であっても、従来のドーパントを含む導電性高分子成形品に比べて、1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が約 2.4 倍である良好な伸縮をすることができた。

【0078】

実施例 1 ~ 14 及び実施例 16 ~ 40 については、導電性高分子成形品がそれぞれ本発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品であり、作動環境として、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数 3 以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも 1 以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1 酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表 1 ~ 5 に示すように、伸縮率は 5% 以上であった。これに対し、比較例 2 については、導電性高分子は、電解液の溶媒が水であり、従来のドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンを含む電解液で電解重合された導電性高分子成形品であり、作動環境と

して、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1種以上選ばれた化合物を含む電解液中で、1酸化還元サイクルの電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させた結果、表4に示すように、伸縮率は1.7%と低かった。即ち、本発明の導電性高分子成形品は、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させることにより、1酸化還元サイクル当たりの伸縮率が従来の約3倍以上である優れた伸縮をした。

【0079】

実施例41及び42についての導電性高分子成形品は、それぞれ実施例15と実施例4の導電性高分子成形品に相当する本発明の製造方法により得られた導電性高分子成形品である。一方、比較例3及び4の導電性高分子成形品は、それぞれ比較例1及び2に相当する導電性高分子成形品である。従来の作動環境であるNaCl水溶液中において、比較例3の導電性高分子成形品が特定時間当たりの伸縮率が0.4%であったのに対し、実施例36の導電性高分子成形品は、特定時間当たりの伸縮率について1.7%という約4倍の向上を図ることができた。つまり、本発明の導電性高分子成形品を用いることにより、変位の早い電解伸縮を実現することができる。

【0080】

また、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液とした場合には、比較例4の導電性高分子成形品が特定時間当たりの伸縮率が0.4%であったのに対し、実施例42の導電性高分子成形品は、特定時間当たりの伸縮率について3.9%という約10倍の向上を図ることができた。したがって、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で導電性高分子成形品を電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を

伸縮させる電解伸縮方法を用いることにより、さらに変位の早い電解伸縮を実現することができる。

【0081】

【発明の効果】

本発明の導電性高分子の製造方法を用いることにより得られた導電性高分子成形品は、従来の伸縮性を有する導電性高分子成形品に比べて、優れた1酸化還元サイクル当たりの伸縮率を電解伸縮時に発現し、変位の命令に対応して従来より大きな動作をするので実用性に優れ、人工筋肉、ロボットアーム、義手やアクチュエータ等の用途として有用である。本発明の導電性高分子の製造方法により得られた導電性高分子成形品は、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で電解伸縮させることにより、さらに大きな伸縮率を発現することができるので、さらに大きな伸縮を必要とする用途として有用である。

【0082】

さらには、本発明の導電性高分子成形品は、電解伸縮の作動環境にトリフルオロメタンスルホン酸イオン、中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオン及び炭素数3以下のスルホン酸塩からなる群より少なくとも1以上選ばれた化合物を含む電解液中で、電気化学的酸化還元により導電性高分子成形品を伸縮させることにより、従来の伸縮性を有する導電性高分子成形品に比べて約10倍以上の特定時間当たりの伸縮率を発現するので、変位の命令に対して速い応答が要求される用途の駆動部分として使用することも可能である。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 優れた 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率の導電性高分子の製造方法、並びに 1 酸化還元サイクル当たりの伸縮率が優れた電解伸縮方法を提供する。

【解決手段】 電気化学的酸化還元による伸縮性を有する導電性高分子を、電解重合法により製造する導電性高分子の製造方法であって、前記電解重合法が、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ヒドロキシル基、ニトロ基、スルホン基及びニトリル基のうち少なくとも 1 つ以上の結合あるいは官能基を含む有機化合物及び／又はハロゲン化炭化水素を溶媒として含む電解液を用い、前記電解液中にトリフルオロメタンスルホン酸イオン及び／または中心原子に対してフッ素原子を複数含むアニオンを含む導電性高分子の製造方法、この製造方法により得られた導電性高分子を含む導電性高分子成形品を用いた電解伸縮方法を用いる。

【選択図】 なし

特願 2002-307472

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[302014860]

1. 変更新月日

2002年 3月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府池田市宇保町5番16-608号

氏 名

イーメックス株式会社